



金属ガラスの緩和モードと擬弾性挙動に関する研究

著者	王 昊
号	58
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第004958号
URL	http://hdl.handle.net/10097/58933

氏 名	わん はお
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成26年3月26日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 知能デバイス材料学 専攻
学 位 論 文 題 目	金属ガラスの緩和モードと擬弾性挙動に関する研究
指 導 教 員	東北大学准教授 加藤 秀実
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 早乙女 泰典 東北大学教授 陳 明偉 東北大学教授 吉見 享祐 東北大学教授 才田 淳治 東北大学准教授 加藤 秀実

論文内容要旨

緒言 (第1章)

ガラス材料はその非晶質構造に起因して種々の緩和モードを呈し、これらがガラス材料における擬弾性挙動の原因となっている。従って、ガラス材料の変形挙動を論ずるには、その本質となる緩和挙動を論じなければならない。Mechanical Spectrumは緩和モードの種類、それらの強度や分布の広さを広域のタイムスケールで示すため、ガラス材料の変形マップとして扱われ、ガラス材料の擬弾性挙動の本質を把握する上で重要である。しかし金属ガラスにおいて、Mechanical Spectrumを導出し、これに基づいて擬弾性挙動を解釈した研究は殆ど行われていないのが現状である。このような背景を踏まえて本論文では、動的粘弾性測定法を用いて $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 金属ガラスの Mechanical Spectrum を作成・解釈すること、この Mechanical Spectrum に基づいた粘弾性モデルを構築し、種々の変形挙動のメカニズムを明らかにすること、また、これらのフィッティング過程で導出される各緩和モードの発生領域の弾性率/体積分率を用いて $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 金属ガラスの構造的特徴を考察すること、更に、組成の異なる他の Zr 基金属ガラスや、半金属を含有して合金系の異なる Pd-Ni (-Cu)-P 系金属ガラスを同様の方法によって解析し、組成・合金系の違いによる構造的特徴の変化およびポアソン比やフラジリティとの相関について考察することを目的とした。

実験方法 (第2章)

本研究で用いた試料および実験方法についてまとめた。

動的緩和挙動の測定と動的粘弾性モデルの構築 (第3章)

$\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 急冷金属ガラスリボンを用いて、室温近傍からガラス遷移温度近傍までの等温条件下における貯蔵弾性率ならびに損失弾性率で表される動的粘弾性測定を行った。温度時間換算則に基づき、角周波数

$10^{-5} \text{ rad/s} < \omega < 10^5 \text{ rad/s}$ に及ぶ十桁の広範囲にわたる貯蔵弾性率ならびに損失弾性率の合成曲線を、つまり Mechanical Spectrum を作成することに成功した。

この Mechanical Spectrum から $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 急冷金属ガラスが呈する緩和モードを同定し、それらの移動因子の温度依存性が Arrhenius 式に従うと仮定して、前指数因子や見かけの活性化エネルギーを導出した。この結果、ガラス遷移に対応する α 緩和、excess wing 型である slow- β 緩和、および、fast- β 緩和の三種類の緩和モードを同定した。 α 緩和、slow- β 緩和および fast- β 緩和の前指数因子と見かけの活性化エネルギーは、それぞれ、 5.1 eV と $5.1 \times 10^{41} \text{ rad/s}$ 、 1.6 eV と $1.1 \times 10^{12} \text{ rad/s}$ および 0.04 eV と $1 \times 10^{14} \text{ rad/s}$ であった。この前指数因子および活性化エネルギーの値から、それぞれの緩和は、三原子程度の原子間協調運動、単原子拡散、および、ラトリングにそれぞれ起因すると考察される。

KWW 拡張指数 β_{KWW} により緩和時間 τ に分布を導入し、体積分率 v と特性弾性率の積を用いて緩和強度を導入した Maxwell 要素に基づく動的粘弾性モデルによって、各緩和モードの貯蔵、および、損失弾性率を定性的に表し、をフィッティングすることに成功した。更に、急冷リボン状試料を用いて、等速昇温条件下で室温からガラス遷移温度近傍までの動的粘弾性測定を行った。先に構築した動的粘弾性モデルに等速昇温の Kinetics を導入することによって、この貯蔵弾性率および損失弾性率の温度分散を定量的にフィッティングすることを確認した。

準静的クリープ測定および Mechanical Spectrum を用いた動的粘弾性モデルによる解釈 (第 4 章)

等速昇温下における準静的クリープコンプライアンスは、実測クリープ曲線から熱膨張の影響を除去するために、負荷応力の異なる二回の測定で得られた測定クリープひずみの差を応力の差で割ることによって導出することが出来た。

構築した Maxwell 要素に基づく動的粘弾性モデルはモデュラスの記述を前提している。準静的コンプライアンスを解釈するために、このモデルを Voigt 要素に基づくコンプライアンスの記述に変換し、更に、等速昇温の Kinetics を導入することによって、代表的な粘弾性挙動の一つと言える等速昇温下でのクリープ挙動を定量的に解釈することに成功した。

このフィッティングによって、三つの緩和モードを発生するそれぞれの緩和サイトの総体積分率および特性弾性率を独立に決定することが出来た。その結果、 α 緩和を発生する緩和サイトの体積分率および特性弾性率は、それぞれ、 $v_{\alpha} = 0.7$ および $E_{c,\alpha} = 84 \text{ GPa}$ であり、slow- β 緩和では、 $v_{s\beta} = 0.3$ および $E_{c,s\beta} = 74 \text{ GPa}$ であり、fast- β 緩和では、 $v_{f\beta} = 0.071$ および $E_{c,f\beta} = 84 \text{ GPa}$ と見積もられた。

クリープひずみ回復測定および Mechanical Spectrum を用いた動的粘弾性モデルによる解釈 (第 5 章)

ガラス遷移温度以下のガラス状態において等温クリープ（応力熱処理）を施した試料が、室温から等速昇温過程に発生するクリープ回復現象について、応力依存性、温度依存性および時間依存性を調査した。ここで応力熱処理は、金属ガラスをガラス遷移温度以下の目的温度まで昇温し、一定応力を一定時間負荷することによって、等温クリープ変形を施し、その後、この試料にその一定応力を負荷した状態で室温まで冷却した後一定応力を除去する処理を示す。この時、負荷応力の増大に伴ってクリープ回復曲線は相似的に変化し、温度方向には殆ど変化しない。その一方で、応力熱処理温度や保持時間を増大させると、クリープ回復曲線は高温側に移動し、かつ、回復ひずみも増大する傾向を示した。

応力熱処理によって残留ひずみが凍結されるメカニズムは、緩和時間の長い領域が、緩和時間の短い領域に囲まれるとした、金属ガラス内の緩和時間の分布を仮定することにより解釈した。つまり、応力熱処理時間が両領域の緩和時間の間に位置する場合に、塑性変形する緩和時間の短い領域と、ほぼ弾性変形する緩和時間の長い領域において、応力除去後にスプリングバックしようとする緩和時間の長い領域と塑性変形を維持しようとする緩和時間の短い領域間の相互作用によって弾性ひずみが残留するというものである。この試料を再昇温すると、応力熱処理時に塑性変形した領域において、活性化エネルギーが低い領域から高い領域の順に緩和が活性化し、応力熱処理時に弾性変形した領域のスプリングバックによって、元の状態に戻ろうとするクリープが生じ、これがクリープ回復として観測される。そこで、応力熱処理時に生じた塑性変形の分布を、損失コンプライアンスの角周波数依存性に Voigt 要素のクリープ緩和式を乗じることによって導出した。さらに、これに昇温時の等速昇温の Kinetics を導入することにより、等速昇温下で発生するクリープ回復挙動の定量的解釈に成功した。これを用いて、実測曲線された応力熱処理時の応力依存性、温度依存性および時間依存性の発生メカニズムを明らかにし、その差異の原因を示した。

金属ガラスのナノスケール不均質構造（第6章）

三種類の Zr 基金属ガラス（ $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ 、 $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ と $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ ）と二種類の Pd 基金属ガラス（ $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ と $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Cu}_{20}\text{P}_{20}$ ）を用いて、それらの構造的不均質性、緩和モードおよび擬弾性挙動について考察した。

動的粘弾性モデルによる動的緩和挙動（貯蔵弾性率と損失弾性率の角周波数依存性および温度依存性）および準静的緩和挙動（準静的クリープコンプライアンスの温度依存性）をフィッティングした結果、Zr 基金属ガラスにおいて、ガラス遷移を呈する α 緩和、excess wing 型である slow- β 緩和および fast- β 緩和の三種類の緩和モードは、それぞれ、三原子程度の原子間協調運動、単原子拡散およびラトリングにそれぞれ起因していると考察された。一方で、Pd 基金属ガラスにおいて、ガラス遷移を呈する α 緩和、excess wing 型である slow- β 緩和および fast- β 緩和の三種類の緩和モードは、それぞれ、4～5 原子程度の原子間協調運動、単原子拡散およびラトリングにそれぞれ起因していると考察された。

つぎに、Ichitsubo らによって提唱された WBR と SBR によって構成される金属ガラスの構造において、SBR は α 緩和を発生し、一方、WBR は slow- β 緩和を発生させると仮定した。これに基づき、両領域の体積分率と弾性率を各緩和モードのフィッティングパラメータから導出した。また、SBR と WBR に起因して生じる構造的不均質性を $\chi = (vE_c)_{WBR} / (vE_c)_{total}$ によって定義した不均質係数を用いて評価した。ただし、 $\chi = 0.5$ が最も不均質性が高く、これよりも大きくなっても小さくなっても均質性が高まるとする。Zr 基金属ガラスにおける χ は、それぞれ、**0.212**、**0.232** および **0.241**であった。一方、Pd 基金属ガラスにおける χ は、それぞれ、**0.222** および **0.248**であった。よって、Zr 基およびPd 基金属ガラスにおいて、構成元素数が多元化することに伴って不均質化することを示唆している。さらに、構造的不均質性と Fragility および Poisson's ratio の相関を調査したが、Zr 基と Pd 基金属ガラスにおいて異なる傾向を示し、統一的な理解には至らなかった。

また、Ichitsubo らによって提唱された金属ガラスの不均質構造の特徴に本研究において得られた新たな知見を加えると、Fragility の観点から、Strong な**Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀**は、SBR よりも約 13%低い弾性率を有し、**~1 nm**の相関長さを持つ WBR が約 28%存在する一方で、Fragile な**Pd_{42.5}Ni_{7.5}Cu₃₀P₂₀**は、SBR よりも約 17%低い弾性率で、**~4 nm**の相関長さを持つ WBR が約 33%存在すると考察した。

結言(第7章)

動的粘弾性測定法を用いて十桁を超える **Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀** 金属ガラスの Mechanical Spectrum を作成・解釈し、この Mechanical Spectrum に基づいた粘弾性モデルを構築し、これによって、等速昇温下での動的緩和挙動や準静的クリープ挙動、および、応力熱処理試料の等速昇温下でのクリープひずみ回復挙動の定性的解釈に成功し、これらのメカニズムを明らかにした。また、これらのフィッティング過程で導出される各緩和モードの発生領域の弾性率/体積分率を用いて **Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀** 金属ガラスの構造的特徴を考察した。更に、組成の異なる他の Zr 基金属ガラスや、半金属を含有して合金系の異なる Pd-Ni (-Cu)-P 系金属ガラスを同様の方法によって解析した。Strong な**Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀**は、強結合領域 (SBR) よりも約 13%低い弾性率を有す弱結合領域 (WBR) が約 28%存在する一方で、Fragile な**Pd_{42.5}Ni_{7.5}Cu₃₀P₂₀**は、SBR よりも約 17%低い弾性率を有する WBR が約 33%存在すると見積もられた。また、組成・合金系の違いによる構造的特徴の変化を新たに定義した不均質係数により評価した結果、Zr 基も Pd 基も多元化によって不均質性が増大することがわかった。不均質係数とポアソン比やフラジリティとの相関には一貫した傾向を見出すことができなかった。

論文審査結果の要旨

ガラス材料はその非晶質構造に起因して種々の緩和モードを呈し、これらがガラス材料における擬弾性挙動の原因となっている。従って、ガラス材料の変形挙動を論ずるには、その本質となる緩和挙動を論じなければならない。Mechanical Spectrum は緩和モードの種類、それらの強度や分布の広さを広域のタイムスケールで示すため、ガラス材料の変形マップとして扱われ、ガラス材料の擬弾性挙動の本質を把握する上で重要である。しかし金属ガラスにおいて、Mechanical Spectrum を導出し、これに基づいて擬弾性挙動を解釈した研究は殆ど行われていないのが現状である。このような背景を踏まえて本論文では、動的粘弾性測定法を用いて十桁を超える $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 金属ガラスの Mechanical Spectrum を作成・解釈し、この Mechanical Spectrum に基づいた独自の粘弾性モデルによって、種々の変形挙動のメカニズムを明らかにした後、これらのフィッティング過程で導出される各緩和モードの発生領域の弾性率/体積分率を用いて $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 金属ガラスの構造的特徴を考察するに至っている。更に、組成の異なる他の Zr 基金属ガラスや、半金属を含有して合金系の異なる Pd-Ni (-Cu)-P 系金属ガラスを同様の方法によって解析し、組成・合金系の違いによる構造的特徴の変化、および、ポアソン比やフラギリティとの相関について考察している。本論文は以下に示すように全編 7 章からなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景および目的を述べている。

第 2 章では、本研究で用いた試料および実験方法についてまとめている。

第 3 章では、等温下で測定した $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ 金属ガラスの動的緩和曲線を用いて Mechanical Spectrum を作成し、三種類の緩和モードを同定した。また、この Mechanical Spectrum を用いて Maxwell 要素をベースとした粘弾性モデルを構築した。更に、この粘弾性モデルに等速昇温下における緩和のキネティクスを導入することによって、実測した等速昇温下における動的緩和曲線の定量解釈が可能であることを確認し、緩和挙動と緩和モードの関連を明らかにしている。

第 4 章では、等速昇温下における準静的クリープ変形を実測し、これより熱膨張ひずみを差し引くことによって、クリープコンプライアンスを導出し、これが 3 つの特徴的な領域を示すことを明らかにした。このクリープコンプライアンスを定量解釈するために、第 3 章で構築した Maxwell 要素に基づく粘弾性モデルを、Voigt 要素に基づく粘弾性モデルへと変換させた。このモデルを用いて等速昇温下におけるクリープコンプライアンスを定量解釈し、擬弾性挙動と緩和モードの関連を明らかにしている。更に、このフィッティングにより、各緩和モードを発生する領域の弾性率や体積分率を引き出すことに成功している。

第 5 章では、応力熱処理を施した金属ガラスが等速昇温過程に発生するクリープ回復現象を実測し、第 4 章で導出した Voigt 要素に基づく粘弾性モデルを用いて定量解釈することに成功し、クリープ回復挙動に及ぼす応力熱処理応力依存性、温度依存性、および、時間依存性のメカニズムをそれぞれ明らかにしている。

第 6 章では、組成の異なる Zr 基金属ガラス、および、合金系の異なる Pd 金属ガラスのクリープコンプライアンスを定量解釈した。この過程で得られる各緩和モード発生領域の弾性率や体積分率を用いて不均質係数を定義し、金属ガラスの構造的不均質性とポアソン比やフラギリティとの相関について考察している。

第 7 章は結論であり、本研究を総括している。

以上のように、金属ガラスの Mechanical Spectrum を作成して緩和モードを同定したこと、この Mechanical Spectrum を用いて新たに構築した粘弾性モデルによって種々の擬弾性変形の定量解釈に成功し、そのメカニズムを明らかにしたこと、更に、金属ガラスの Mechanical Spectrum と構造的不均質性との相関を考察することによって、金属ガラスの構造的特徴と緩和および変形挙動の 3 つを関連づけた意義は大きい。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。